

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/083010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 67/22**,
C09D 11/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001375

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Februar 2005 (11.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 448.4 1. März 2004 (01.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEIKART,**
Karl-Heinz [DE/DE]; Hauptstrasse 100, 65760 Eschborn
(DE). **BLUM, David** [DE/DE]; Königsteiner Strasse 218b,
65812 Bad Soden (DE). **GRIMM, Felix, W.** [DE/DE];
Schillerstrasse 6, 65719 Hofheim (DE). **SCHMIDT,**
Martin, U. [DE/DE]; Küferstrasse 30, 65931 Frankfurt
am Main (DE). **GEISENBERGER, Josef** [DE/DE]; Im
Haindell 5, 65843 Sulzbach (DE).

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus** usw.; Clariant GmbH, Patente,
Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Frankfurt am
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AB, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

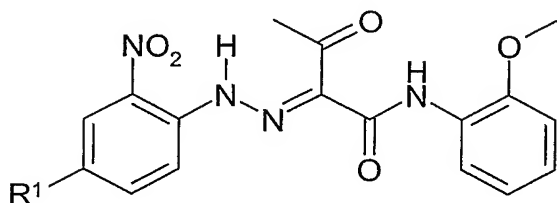
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF A PIGMENT COMPOSITION COMPRISING MIXED CRYSTALS BASED ON CI PIGMENT YELLOW 74

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER PIGMENTZUSAMMENSETZUNG MIT MISCHKRISTALLEN AUF BASIS VON
C.I. PIGMENT YELLOW 74



(1)

(57) Abstract: The invention relates to the use of a
pigment composition containing between 86.0 and
99.9 total mol % of CI Pigment Yellow 74 molecules
and between 14.0 and 0.1 total mol % of at least one
monoazopigment of formula (1) wherein R¹ represents
CI, OCH₃, CH₃ or NO₂, as a colouring agent for
pigmenting ink-jet inks and colour filters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft
die Verwendung einer Pigmentzusammensetzung, enthaltend zwischen 86,0 und 99,9 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow
74-Molekülen und zwischen 14,0 und 0,1 Gesamt-Mol-% an mindestens einem Monoazopigment der Formel (1), worin R¹ CI,
OCH₃, CH₃ oder NO₂ bedeutet, als Farbmittel zum Pigmentieren von Ink-Jet-Tinten und Farbfiltern.

WO 2005/083010 A1

Beschreibung

Verwendung einer Pigmentzusammensetzung mit Mischkristallen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verwendungen von speziellen Monoazopigmentzusammensetzungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74, insbesondere für den Ink-Jet-Druck und für Farbfilter.

10 Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tröpfchen der Aufzeichnungsflüssigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden. Um Drucke von exzellenter Qualität zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten und die darin enthaltenen Farbmittel hohen Anforderungen genügen, insbesondere
15 auch im Hinblick auf den gewünschten Farbton und die Zuverlässigkeit während des Druckvorgangs.

Neben farbstoffbasierenden Tinten werden in jüngster Zeit auch verstärkt pigmentierte Tinten im Ink-Jet-Druck eingesetzt. Die Feinteiligkeit der in den Tinten enthaltenen Pigmente ist eine Grundvoraussetzung für deren Anwendung
20 im Ink-Jet-Druck, zum einen um ein Verstopfen der Düsen zu verhindern, zum anderen aber auch um eine hohe Transparenz und einen gewünschten Farbton zu erzielen.

Der Einsatz von C.I. Pigment Yellow 74 in Ink-Jet-Tinten ist allgemein bekannt. Jedoch erfüllen die in diesen Tinten eingesetzten Pigmente oftmals nicht die an
25 sie gestellten Anforderungen hinsichtlich eines gewünschten grünstichig-gelben Farbtons unter gleichzeitiger Gewährleistung eines einwandfreien Druckvorgangs ohne Verstopfung der Düsen.

Es sind Mischungen verschiedener Monoazo-Gelbpigmente mit C.I. Pigment
30 Yellow 74 bekannt, die Verbesserungen in diversen Anwendungen erbringen sollen.

EP-00 79 303 A3 beschreibt eine deckende Form von C.I. Pigment Yellow 74, enthaltend eine Mischung von 99,0 bis 80,0 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74 und

1,0 bis 20,0 Gew.-% eines verschiedenen Monoazo-Gelbpigmentes auf der Basis von Acetessig-o-anisidid.

Aus der DE-A-27 27 531 (entsprechend US-A-4,251,441 und FR-A-23 94 584) sind Gemische aus 75 bis 85 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74 und 25 bis

- 5 15 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 65 bekannt. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit werden dabei alkalilösliche harzartige Produkte, wie beispielsweise Kolophoniumharze oder Kolophoniumharzderivate, zugesetzt. Die US-B1-6,261,354 offenbart eine transparente, harzhaltige Pigmentkomposition als Farbmittel in konventionellen Druckfarben. Diese wird hergestellt durch
- 10 Kupplung einer Mischung von Diazoniumsalzen erhältlich aus 98 bis 85 Mol-% 2-Methoxy-4-nitroanilin und 2 bis 15 Mol-% 4-Chlor-2-nitroanilin mit Acetessig-o-anisidid.

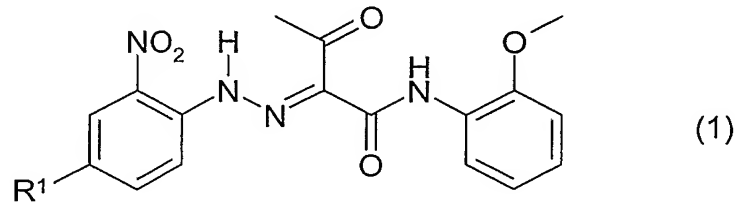
- In keiner der oben genannten Patentschriften wird der Einsatz der
- 15 Pigmentgemische im Ink-Jet-Druckverfahren beschrieben. Darüber hinaus wirken sich die teilweise in den Herstellungsverfahren beschriebenen Zusätze, wie beispielsweise Kolophoniumharze oder deren Derivate ungünstig auf die Eignung der damit behandelten Pigmente im Ink-Jet-Druck aus, da sie zum Verstopfen der Düsen führen können. In vielen Fällen wird ein rotstichiges Gelb erzielt.

- 20 Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, transparente, grünstichig-gelbe Pigmentzusammensetzungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74 herzustellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere als Farbmittel für das Ink-Jet-Druckverfahren und für Farbfilter geeignet sind.

- 25 Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch die Verwendung spezieller, nachstehend definierter Pigmentzusammensetzungen gelöst wird.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Pigmentzusammensetzung, enthaltend zwischen 86,0 und 99,9 Gesamt-Mol-%, vorzugsweise zwischen 86,5 und 99,5 Gesamt-Mol-%, insbesondere zwischen 87,0 und 94,0 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 14,0 und 0,1 Gesamt-Mol-%,

vorzugsweise zwischen 13,5 und 0,5 Gesamt-Mol-%, insbesondere zwischen 13,0 und 6,0 Gesamt-Mol-%, an mindestens einem Monoazopigment der Formel (1)



5

worin R¹ Cl, OCH₃, CH₃ oder NO₂ bedeutet,
als Farbmittel zum Pigmentieren von Ink-Jet-Tinten und Farbfiltern.

10

Die Verbindung der Formel (1) mit R¹ gleich Chlor ist als C.I. Pigment Yellow 73 bekannt.

Die Verbindung der Formel (1) mit R¹ gleich Methoxy ist als C.I. Pigment Yellow 65 bekannt.

Die Verbindung der Formel (1) mit R¹ gleich Methyl ist als C.I. Pigment Yellow 203 bekannt.

15

Die Formel (1) ist als idealisierte Darstellung zu verstehen und umfasst auch die entsprechenden tautomeren Formen sowie die möglichen cis/trans-Isomere jeder tautomeren Form.

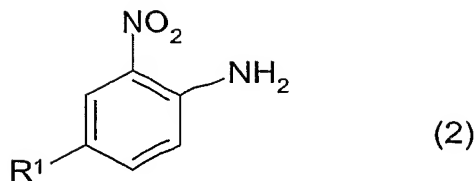
20

Von besonderem Interesse sind Pigmentzusammensetzungen, die zwischen 88 und 92 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 12 und 8 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 65-Molekülen enthalten.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten Pigmentzusammensetzungen können durch Cosynthese, durch gemeinsames Umkristallisieren oder durch gemeinsamen Finish von C.I. Pigment Yellow 74 mit der Verbindung der Formel (1) in den besagten molaren Mengenverhältnissen hergestellt werden.

Bei der Cosynthese wird eine Mischung aus 5-Nitro-2-aminoanisol und mindestens einem Amin der Formel (2)



diazotiert und mit Acetessig-o-anisidid in einem Temperaturbereich zwischen -5°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 5°C und 35°C, und bei einem pH-Wert zwischen pH 3 und pH 14, vorzugsweise zwischen 3 und 11, insbesondere zwischen pH 3,5 und pH 10 gekuppelt, wobei das molare Mischungsverhältnis der genannten Amine wie vorstehend beschrieben ist.

Bei der beschriebenen Cosynthese entsteht ein substantieller Anteil an

Mischkristallen aus C.I. Pigment Yellow 74 und der Verbindung der Formel (1). Dieser substantielle Anteil ist meist größer als 15 Gew.-%, vorzugsweise größer als 30 Gew.-%, beispielsweise größer als 50 Gew.-%, und oftmals größer als 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzusammensetzung. Der übrige nicht aus Mischkristallen bestehende Anteil der Pigmentzusammensetzung besteht aus reinem C.I. Pigment Yellow 74 oder einer physikalischen Mischung mit der Verbindung der Formel (1).

Im Folgenden ist im Begriff „Pigmentzusammensetzung“ auch der Fall eingeschlossen, dass die Pigmentzusammensetzung aus nur einem erfindungsgemäßen Mischkristall besteht.

Unter Mischkristallen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung auch „feste Lösungen“ oder „solid solutions“ verstanden. Die Eigenschaften der Mischkristalle unterscheiden sich sowohl von den Eigenschaften der Einzelkomponenten, als auch von den Eigenschaften der physikalischen Mischungen der Einzelkomponenten. Insbesondere unterscheiden sich die Röntgenpulverdiagramme der Mischkristalle von denen der entsprechenden physikalischen Mischungen und von der Summe der Pulverdiagramme der Einzelverbindungen.

Die Mischkristalle selbst können zwischen 0,1 und 99,9 Mol-%, vorzugsweise zwischen 70,0 und 99,9 Mol-%, insbesondere zwischen 85,0 und 99,9 Mol-%, an C.I. Pigment Yellow 74, und zwischen 99,9 und 0,1 Mol-%, vorzugsweise zwischen 30,0 und 0,1 Mol-%, insbesondere zwischen 15,0 und 0,1 Mol-%, einer
5 Verbindung der Formel (1) oder einer beliebigen Mischung aus mehreren, z.B. 2 oder 3, Verbindungen der Formel (1), enthalten.

Bevorzugte binäre Mischkristalle bestehen aus C.I. Pigment Yellow 74 und einer der Verbindungen der Formel (1), insbesondere solchen mit $R^1 = \text{OCH}_3$ oder
10 $R^1 = \text{Cl}$ vorzugsweise im molaren Mengenverhältnis von 99,9 zu 0,1 bis 86,5 zu 13,5, insbesondere von 99 zu 1 bis 87 zu 13.

Die Mischkristalle können in verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten. Beispielsweise können die Mischkristalle isotyp zu C.I. Pigment Yellow 74 oder zu
15 einer der Kristallmodifikationen einer der Verbindungen der Formel (1) sein.

In Abhängigkeit von der Reinheit der Edukte, den Konzentrationen, den angewandten Temperaturen und Temperaturverläufen, dem zeitlichen Verlauf der Synthese und einer eventuellen Nachbehandlung, dem Druck, der Anwesenheit
20 von Verunreinigungen oder Additiven, und der Gegenwart von Impfkristallen können entweder nur Mischkristalle einer einzigen Phase, oder Mischkristalle verschiedener Phasen, oder eine Mischung aus Mischkristallen und einer oder mehreren Reinverbindungen entstehen.

25 Die Mischkristalle zeichnen sich überraschenderweise durch grünstichig-gelbe Farbtöne aus.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können auch beispielsweise durch getrennte Diazotierung von 5-Nitro-2-aminoanisol und einem
30 oder mehreren Aminen der Formel (2) mit anschließender Mischung der Diazoniumsalze und nachfolgender Kupplung der Mischung mit Acetessig-o-anisidid hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können auch beispielsweise durch stufenweise Diazotierung eines Amins der Formel (2) in Gegenwart von diazotiertem 5-Nitro-2-aminoanisol oder durch Diazotierung von 5-Nitro-2-aminoanisol in Gegenwart von einem oder mehreren durch Diazotierung von Aminen der Formel (2) hergestellten Diazoniumsalzen mit nachfolgender Kupplung der Mischung mit Acetessig-o-anisidid hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können auch hergestellt werden, indem mindestens ein diazotiertes Amin der Formel (2) mit Acetessig-o-anisidid in Gegenwart von fertigem C.I. Pigment Yellow 74 gekuppelt wird.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können auch hergestellt werden, indem diazotiertes 5-Nitro-2-aminoanisol mit Acetessig-o-anisidid in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel (1) gekuppelt wird.

Für die Diazotierungsreaktion eignen sich Alkalimetallnitrite oder die Alkylnitrite kurzkettiger Alkane, zusammen mit starken Mineralsäuren. Besonders geeignet sind Natriumnitrit und Salzsäure. Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -5°C bis +35°C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 0°C und 10°C. Obwohl nicht erforderlich, können bei der Diazotierung nichtionogene, anionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen zugegen sein. Gegebenenfalls können auch weitere Hilfsmittel verwendet werden, sofern diese die erfindungsgemäßen Vorteile, insbesondere die drucktechnischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen.

Die Kupplung ist nach der direkten oder indirekten Methode möglich, erfolgt vorzugsweise jedoch direkt, d.h. das Diazoniumsalz wird zur vorgelegten Kuppelkomponente gegeben. Die Kuppelreaktion kann in einem Temperaturbereich zwischen -5°C und 80°C durchgeführt werden, vorzugsweise zwischen 5°C und 25°C, und bei einem pH-Wert zwischen pH 3 und pH 14, vorzugsweise zwischen 3 und 11, insbesondere zwischen pH 3,5 und pH 10. Die Azokupplungsreaktion erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, es können aber auch organische Lösemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser eingesetzt werden.

Im Allgemeinen wird die Kuppelkomponente, bezogen auf die Diazoniumverbindung, in einem leichten Überschuss eingesetzt, vorzugsweise wird 1 Äquivalent Diazokomponente mit 1,001 bis 1,10 Äquivalenten der Kuppelkomponente umgesetzt.

- 5 Nach der Kupplung werden die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen bevorzugt einer Wärmebehandlung in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium bei Temperaturen zwischen 60°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 85°C, gegebenenfalls unter Druck, und für 1 bis 6 Stunden unterworfen. Wie vorstehend beschrieben, können dabei bestimmte Kristallphasen
- 10 entstehen oder Phasenumwandlungen eintreten. Anschließend können die erhaltenen Pigmentsuspensionen auf die übliche Weise filtriert, der Presskuchen mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen werden. Das aus der Synthese erhaltene Pigment kann einer üblichen mechanischen
- Feinverteilung, z.B. einer Mahlung, unterworfen werden.

15

- Zur Erleichterung der Mischkristallbildung, zur Stabilisierung der Mischkristalle, zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und/oder zur Erzielung bestimmter coloristischer Effekte können an beliebigen Stellen des Verfahrens Pigmentdispergatoren, oberflächenaktive Mittel, Entschäumer, Extender oder
- 20 andere Zuschlagstoffe zugesetzt werden, sofern diese die erfindungsgemäßen Vorteile, insbesondere die drucktechnischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen. Es können auch Mischungen dieser Zusatzstoffe verwendet werden. Die Zugabe der Zusatzstoffe kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen. Die Zusatzstoffe können an jedem Punkt der Synthese oder der verschiedenen
- 25 Nachbehandlungen, oder nach den Nachbehandlungen zugegeben werden. Der am besten geeignete Zeitpunkt muss zuvor durch orientierende Versuche ermittelt werden.

- Es ist auch möglich, einen oder mehrere der genannten Verfahrensschritte zur
- 30 Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen in einem Mikroreaktor durchzuführen, wie z.B. in EP-A-1 257 602 beschrieben. In diesem Fall kann die Wärmebehandlung auch deutlich kürzer als eine Stunde sein, beispielsweise 0,01 bis 600 Sekunden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen können auch durch Mischung von C.I. Pigment Yellow 74 und einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) mit anschließender Behandlung z.B. Umkristallisieren und/oder Erwärmen z.B. in Wasser und/oder Lösungsmittel, auch unter Druck, erhalten
5 werden.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Pigmente und Pigmentzusammensetzungen mit Kolophoniumharzen zu belegen, um deren Dispergierbarkeit in Offset-Druckfarben zu verbessern. Es zeigte sich, dass harzbelegte Pigmente und
10 Pigmentzusammensetzungen sich im Ink-Jet-Druck nachteilig auswirken, indem sie zum Ausfall der Düsen führen können. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß beschriebene Pigmentzusammensetzung weitgehend (maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1 Gew.-%) oder völlig auf Kolophoniumharze verzichten kann, um dennoch hinreichend gut in einer Ink-Jet-
15 Tintengrundlage dispergierbar zu sein, und zu hervorragenden Druckergebnissen führt.

Ink-Jet-Tinten können hergestellt werden, indem die Pigmentzusammensetzung in das Mikroemulsionsmedium, in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium
20 zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

25 Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im Wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotropen Verbindung. Gegebenenfalls können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten
30 Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrate, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.

Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierenden Ink-Jet-Tinten noch weitere Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und

- 5 gegebenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.
- 10 UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiators.
- 15 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im Wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung.
- 20 Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflöser“), 0 bis 5 Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- 25 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.
- 30 Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine)

auf die jeweiligen LCD-Bauteile (z.B. TFT-LCD = Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. (S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung.

- 5 Darüber hinaus können die pigmentierten Colour Filter auch durch Ink-Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Selbstverständlich lassen sich die erfindungsgemäßen

Pigmentzusammensetzungen auch allgemein zum Pigmentieren von

- 10 hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Tinten, Druckfarben und Saatgut.

- 15 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozente. Unter „Gesamt-Mol-%“ sind die Mol-Prozent einer angegebenen chemischen Verbindung in der gesamten Pigmentzusammensetzung zu verstehen.

- 20 I. Herstellung von Pigmentzusammensetzungen

Beispiel 1:

90 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 10 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

25

a) Diazo

121,1 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 13,5 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol werden in 336 Teilen Wasser und 188 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit 672 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von

- 30 107,8 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert. Durch Zugabe von 1,92 Teilen ®Decalite und anschließende Filtration wird die Diazo-Lösung geklärt.

b) Kuppler

In 2152 Teilen Wasser und 94,1 Teilen Natronlauge 33%ig werden 165,8 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Durch Zugabe von Eis wird auf 10°C abgekühlt, mit 80 Teilen Essigsäure 80 %ig der Kuppler gefällt und mit Natronlauge 33%ig auf pH 9,8 gestellt.

c) Kupplung

Die Diazo-Lösung wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben. Dabei wird der pH mit Natronlauge 6 %ig bei 3,8 bis 4,2 gehalten. Dann wird 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 60°C getrocknet.

Es entstehen zwei verschiedene Mischkristalle. Der eine entstehende Mischkristall (hoher Gehalt an C.I. Pigment Yellow 74 und niedriger Gehalt an Pigment der Formel (1) mit $R^1 = OCH_3$) ist isotyp zu C.I. Pigment Yellow 74, der andere entstehende Mischkristall (niedriger Gehalt an C.I. Pigment Yellow 74 und hoher Gehalt an Pigment der Formel (1) mit $R^1 = OCH_3$) ist isotyp zur Kristallstruktur des reinen Pigments der Formel (1) mit $R^1 = OCH_3$.

Diese erfindungsgemäße Pigmentzusammensetzung zeichnet sich im Röntgenpulverdiagramm durch folgende charakteristische Linien aus (Cu-K α -Strahlung, 2 Theta-Werte in Grad, Meßgenauigkeit +/- 0,2°, Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, alle anderen Linien sehr schwach):

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
7.53	m
8.73	
10.39	m
11.36	
11.86	vs
12.79	
13.37	w
15.17	w
16.12	
17.27	

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
17.74	m, breit
18.37	
18.89	
19.73	
20.24	m
21.08	m
22.00	
22.83	w
24.03	w
25.21	m, Schulter
25.57	s
26.47	s-m
26.79	vs
27.33	m
28.21	
30.12	
30.79	
31.51	
33.60	

Diese erhaltene Mischung zweier verschiedener erfindungsgemäßer Mischkristalle zeichnet sich durch einen grünstichig-gelben Farbton relativ zu C.I. Pigment

- 5 Yellow 74 aus. Dies ist überraschend, da reines Pigment der Formel (1) mit $R^1 = \text{OCH}_3$ einen deutlich röteren Farbton als C.I. Pigment Yellow 74 besitzt. Das Röntgenpulverdiagramm der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung unterscheidet sich deutlich vom Röntgenpulverdiagramm einer physikalischen Mischung von getrennt hergestelltem C.I. Pigment Yellow 74 und dem
- 10 Monoazopigment der Formel (1) mit $R^1 = \text{OCH}_3$ im Mol-Verhältnis 9 zu 1.

Beispiel 2:

93 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 7 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

- 5 Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, man setzt aber 125,1 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 9,4 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol ein. Man erhält eine Mischung aus Mischkristallen.

Beispiel 3:

- 10 95 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 5 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

- Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, man setzt aber 127,8 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 6,7 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol ein. Man erhält eine Mischung aus Mischkristallen.
- 15

Beispiel 4:

97 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 3 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

20

Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, man setzt aber 130,5 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 4,0 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol ein.

Beispiel 5:

- 25 98 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 2 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

- Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1, man setzt aber 131,8 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 2,7 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol ein. Man erhält einen Mischkristall.
- 30

Beispiel 6:

90 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 10 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 73

5 a) Diazo

121,1 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 13,8 Teile 2-Nitro-4-chloranilin werden in 336 Teilen Wasser und 188 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit 672 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 107,8 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert. Durch Zugabe von 1,92 Teilen
10 Decalite und anschließende Filtration wird die Diazo-Lösung geklärt.

b) Kuppler

In 2152 Teilen Wasser und 94,1 Teilen Natronlauge 33%ig werden 165,8 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Durch Zugabe von Eis wird auf 10°C abgekühlt, mit
15 80 Teilen Essigsäure 80 %ig der Kuppler gefällt und mit Natronlauge 33 %ig auf pH 9,8 gestellt.

c) Kupplung

Die Diazo-Lösung wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben. Dabei wird der
20 pH mit Natronlauge 6 %ig bei 3,8 bis 4,2 gehalten. Dann wird 1 Stunde bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 60°C getrocknet.

Der erhaltene Mischkristall zeichnet sich durch einen grünstichig-gelben Farbton relativ zu C.I. Pigment Yellow 74 aus. Dies ist überraschend, da reines Pigment
25 C.I. Pigment Yellow 73 einen röteren Farbton als C.I. Pigment Yellow 74 besitzt. Der entstehende Mischkristall ist isotyp zu C.I. Pigment Yellow 74 und zeichnet sich im Röntgenpulverdiagramm durch folgende charakteristische Linien aus (Cu-K_α-Strahlung, 2 Theta-Werte in Grad, Meßgenauigkeit +/- 0,2°, Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, alle anderen Linien schwach):

30

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
-----------------	-----------------------------

7.50	m
------	---

8.74	
------	--

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
11.36	
11.84	vs
13.36	
15.14	
16.11	
17.29	
17.72	m
20.25	m
21.12	m
22.09	
22.82	
23.98	
25.57	s
26.76	vs
27.35	
28.08	
30.81	
31.40	
32.45	
33.63	

Wenn man demgegenüber C.I. Pigment Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 73 nach demselben Verfahren einzeln synthetisiert, und die Pigmente anschließend im Mol-Verhältnis 9 zu 1 physikalisch mischt, erhält man folgendes, deutlich

5 unterschiedliches Röntgenpulverdiagramm:

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
5.03	
7.55	m
8.76	
10.21	
10.80	

<u>2 theta:</u>	<u>relative Intensität:</u>
11.34	
11.88	vs
13.43	
15.17	
17.16	
17.67 / 17.83	m (Doppelpeak)
20.18	m
21.14	m
22.07	
22.85	
23.28	
24.03	
24.97	Schulter
25.55	s
26.80	vs
27.43	m
28.16	
30.76	
31.46	
32.50	
33.77	

Diese physikalische Mischung aus C.I. Pigment Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 73 im Mol-Verhältnis 9 zu 1 weist einen deutlich röteren Farbton auf als die zuvor beschriebene erfindungsgemäße Pigmentzusammensetzung aus C.I. Pigment

5 Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 73 im Mol-Verhältnis 9 zu 1.

Beispiel 7:

95 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 5 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 73

Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 6, man setzt aber 127,8 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 6,9 Teile 2-Nitro-4-chloranilin ein. Man erhält einen Mischkristall.

Beispiel 8:

- 5 95 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 74 und 5 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 203

a) Diazo

- 127,8 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 6,1 Teile 2-Nitro-4-methylanilin werden in
10 336 Teilen Wasser und 188 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit
672 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von
107,8 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert. Durch Zugabe von 1,92 Teilen
Decalite und anschließende Filtration wird die Diazo-Lösung geklärt.

15 b) Kuppler

- In 2152 Teilen Wasser und 94,1 Teilen Natronlauge 33%ig werden 165,8 Teile
Acetessig-o-anisidid gelöst. Durch Zugabe von Eis wird auf 10°C abgekühlt, mit
80 Teilen Essigsäure 80 %ig der Kuppler gefällt und mit Natronlauge 33 %ig auf
pH 9,8 gestellt.

20

c) Kupplung

Die Diazo wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben. Dabei wird der pH mit
Natronlauge 6 %ig bei 3,8 bis 4,2 gehalten. Dann wird 1 Stunde bei 80°C gerührt.
Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 60°C getrocknet.

25

Vergleichsbeispiel 9 (nach DE-A-27 27 531, jedoch ohne Harz): 85 Gesamt-Mol-%
C.I. Pigment Yellow 74 und 15 Gesamt-Mol-% C.I. Pigment Yellow 65

a) Diazo

- 30 114,2 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 20,2 Teile 3-Nitro-4-aminoanisol werden in
einem Gemisch von 246 Teilen 31 %iger Salzsäure und 84 Teilen Wasser in die
Hydrochloride überführt und bei 0-10°C mit 138 Teilen 40 %iger Natriumnitrit-
Lösung diazotiert.

b) Kuppler

172,4 Teile Acetessig-o-anisidid werden in 2400 Teilen Wasser und 162,8 Teilen 33%iger Natronlauge bei Raumtemperatur gelöst und diese Lösung mit einer Lösung eines anionischen Dispergiermittels versetzt, das 3 Teile des Natriumsalzes des Diisodecyl-esters der Sulfobernsteinsäure enthält. Darauf wird das Acetessigsäure-o-anisidid aus der Lösung bei 15°C durch Zugabe von 92,4 Teilen Eisessig zu einer feinen Suspension gefällt. Der pH-Wert wird auf 6,5 erhöht.

10 c) Kupplung

Durch kontinuierliche Zugabe der geklärten Diazoniumsalzlösung wird innerhalb 1 Stunde gekuppelt. Die Suspension des Kupplungsproduktes wird für 1 Stunde auf 90°C erhitzt. Durch Verdünnen mit kaltem Wasser wird dann auf 70°C abgekühlt und das fertige Pigment abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gemahlen.

15

II. Herstellung von Farbmittelzubereitungen

Die Pigmentzusammensetzung wurde, entweder als Pulver oder als Presskuchen, zusammen mit den nachstehend genannten Dispergiermitteln, dem organischen Lösemittel und den anderen Zusätzen in entionisiertem Wasser angeteigt und dann mit einem Dissolver homogenisiert und vordispersiert. Die anschließende Feindispersierung erfolgte mit Hilfe einer Perlmühle, wobei die Mahlung unter Kühlung bis zur gewünschten Teilchengrößenverteilung der Pigmentpartikel erfolgte. Im Anschluss wurde die Dispersion mit entionisiertem Wasser auf die gewünschte Pigmentendkonzentration eingestellt.

20

25

Die in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Farbmittelzubereitungen wurden nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei die folgenden Bestandteile in den angegebenen Mengen so verwendet wurden, dass 100 Teile der jeweiligen Farbmittelzubereitungen entstehen und Teile Gewichtsteile bedeuten.

30

Beispiel A:

	20 Teile	Pigmentzusammensetzung aus Beispiel 1
	2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
5	1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
	7,5 Teile	Propylenglykol
	0,2 Teile	Konservierungsmittel
	Rest	Wasser

10 Beispiel B:

	20 Teile	Pigmentzusammensetzung aus Beispiel 3
	2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
	1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
15	7,5 Teile	Propylenglykol
	0,2 Teile	Konservierungsmittel
	Rest	Wasser

Beispiel C:

20

	20 Teile	Pigmentzusammensetzung aus Beispiel 6
	2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
	1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
	7,5 Teile	Propylenglykol
25	0,2 Teile	Konservierungsmittel
	Rest	Wasser

Beispiel D:

30	20 Teile	Pigmentzusammensetzung aus Beispiel 7
	2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
	1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
	7,5 Teile	Propylenglykol

0,2 Teile	Konservierungsmittel
Rest	Wasser

Vergleichsbeispiel E:

5

20 Teile	kommerzielles C.I. Pigment Yellow 74 enthaltend Kolophoniumharz
2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
7,5 Teile	Propylenglykol
10 0,2 Teile	Konservierungsmittel
Rest	Wasser

Vergleichsbeispiel F:

15 20 Teile	C.I. Pigment Yellow 74 ohne Kolophoniumharz
2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
7,5 Teile	Propylenglykol
0,2 Teile	Konservierungsmittel
20 Rest	Wasser

Vergleichsbeispiel G:

20 Teile	Pigmentzusammensetzung aus Vergleichsbeispiel 9
25 2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
7,5 Teile	Propylenglykol
0,2 Teile	Konservierungsmittel
Rest	Wasser

30

Vergleichsbeispiel H:

18 Teile	kommerzielles C.I. Pigment Yellow 74 enthaltend Kolophoniumharz
----------	---

	2 Teile	C.I. Pigment Yellow 65
	2,5 Teile	Acrylatharz, Na-Salz (Dispergiermittel)
	1,2 Teile	Polyethylenglykolalkylether, Na-Salz (Dispergiermittel)
	7,5 Teile	Propylenglykol
5	0,2 Teile	Konservierungsmittel
	Rest	Wasser

III. Prüfung der koloristischen Eigenschaften der Farbmittelzubereitungen

10 UV-Vis:

Zur Aufnahme der UV-Vis-Spektren wurden die Farbmittelzubereitungen mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Hilfe eines Lambda 20 der Firma Perkin Elmer im Bereich von 300 bis 700 nm vermessen. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte stellen die jeweiligen Absorptionsmaxima dar.

15

Farbstärke, Farbtondifferenz und Transparenz:

Zur Bestimmung der Farbstärke- und Farbtondifferenz dH wurden in einer Weissaufhellung jeweils 0,5 g der Farbmittelzubereitung mit 50,0 g Standard-Weissdispersion homogenisiert und auf eine Prüfkarte aufgezogen. Anschließend

20

wurden die koloristischen Eigenschaften (Farbstärke und Farbton -dH-) mit Hilfe eines Spektrophotometers CM-3700d der Firma Minolta bestimmt.
Zur Bestimmung der Transparenz wurden jeweils 2,5 g der Farbmittelzubereitung mit 12,5 g destilliertem Wasser und 10,0 g eines Acrylatfirnisses homogenisiert und auf eine Prüfkarte aufgezogen. Die Beurteilung der Transparenz erfolgte

25

anschließend visuell.
Als Standard für die Farbstärke (100%), die Farbtondifferenz dH und die Transparenz wurde die Farbmittelzubereitung von Vergleichsbeispiel F herangezogen.

Die Farbtondifferenz dH wurde dabei wie folgt beurteilt:

30

- VI dH > -2,01 (bedeutend röter)
- V dH = -1,41 bis -2,00 (wesentlich röter)
- IV dH = -0,81 bis -1,40 (deutlich röter)

- III dH = -0,51 bis -0,80 (merklich röter)
- II dH = -0,21 bis -0,50 (etwas röter)
- I dH = -0,11 bis -0,20 (eine Spur röter)
- /=/ dH = 0,10 bis -0,10 (etwa wie)
- 5 +I dH = 0,11 bis 0,20 (eine Spur grüner)
- +II dH = 0,21 bis 0,50 (etwas grüner)
- +III dH = 0,51 bis 0,80 (merklich grüner)
- +IV dH = 0,81 bis 1,40 (deutlich grüner)
- +V dH = 1,41 bis 2,00 (wesentlich grüner)
- 10 +VI dH > 2,01 (bedeutend grüner)

Die Transparenz wurde dabei wie folgt beurteilt.

- VI bedeutend deckender
- 15 -V wesentlich deckender
- IV deutlich deckender
- III merklich deckender
- II etwas deckender
- I eine Spur deckender
- 20 /=/ etwa wie
- +I eine Spur transparenter
- +II etwas transparenter
- +III merklich transparenter
- +IV deutlich transparenter
- 25 +V wesentlich transparenter
- +VI bedeutend transparenter

Die erhaltenen Ergebnisse für die UV-Vis-Maxima, die Farbstärke, die Farbtonverschiebung dH und die Transparenz sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1

Vergleichs- beispiel	UV-Vis [nm]	Farbstärke [%]	dH	Transparenz
F	438	100	---	---
G	433	97	-I	/=/
H	439	94	-III	+I
Beispiel				
A	429	119	+II	+VI
B	430	122	+III	+V
C	431	112	+IV	+IV
D	434	115	+III	+III

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen (Beispiele A
 5 bis D) im Vergleich zur Farbmittelzubereitung basierend auf reinem C.I. Pigment
 Yellow 74 im UV-Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei kleineren
 Wellenlängen aufweisen und somit ein grünstichigeres Gelb als dieses darstellen.

Darüber hinaus ist die Farbstärke der erfindungsgemäßen

Farbmittelzubereitungen in der Weissaufhellung im Vergleich zur

10 Farbmittelzubereitung basierend auf reinem C.I. Pigment Yellow 74 deutlich höher.

Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen im Vergleich
 zur Farbmittelzubereitung basierend auf reinem C.I. Pigment Yellow 74
 transparenter und in der Weissaufhellung im Farbton grüner.

Die durch Co-Mahlung von C.I. Pigment Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 65 im

15 Mol-Verhältnis 9 zu 1 erhaltene Farbmittelzubereitung (Vergleichsbeispiel H) weist
 im Vergleich zur Farbmittelzubereitung basierend auf der Mischkupplung der
 beiden Pigmente (Beispiel A) im selben Verhältnis einen wesentlich röteren
 Farbton auf. Darüber hinaus ist die Farbmittelzubereitung aus Vergleichsbeispiel H
 deckender und farbschwächer.

IV. Prüfung der drucktechnischen Eigenschaften der Farbmittelzubereitungen

Um die drucktechnischen Eigenschaften zu beurteilen, wurden aus den Farbmittelzubereitungen der Beispiele A bis D und Vergleichsbeispiel E Testtinten
5 hergestellt und deren Verdruckbarkeit mit einem thermischen Ink-Jet-Drucker untersucht.

Für die Herstellung der Testtinten wurden die Farbmittelzubereitungen zunächst über einen 1 µm-Filter feinfiltriert, um Mahlkörperabrieb und eventuelle
10 Grobanteile abzutrennen. Danach wurden die filtrierten Farbmittelzubereitungen mit Wasser verdünnt und mit weiteren niedermolekularen Alkoholen und Polyolen versetzt. Die Testtinten hatten dann die folgende Zusammensetzung:

25 Teile	Farbmittelzubereitung
15 10 Teile	Ethylenglykol
10 Teile	Diethylenglykol
50 Teile	Entmineralisiertes Wasser

Mit dem Drucker HP 960C (Hewlett Packard) wurden Testbilder auf
20 handelsübliche Normalpapiere (Kopierpapiere) und Spezialpapiere (Premium Qualität) der Firma Hewlett Packard gedruckt. Die Beurteilung bzgl. Qualität und Güte des Druckbildes erfolgte durch visuelle Betrachtung.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

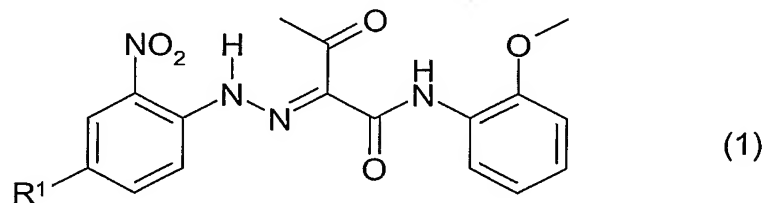
25 Tabelle 2

	Druckqualität
Vergleichsbeispiel E	Tinte druckt nicht!
Beispiel A	sehr gut
Beispiel B	sehr gut
Beispiel C	sehr gut
Beispiel D	sehr gut

Die aus den Farbmittelzubereitungen der Beispiele A bis D hergestellten Testtinten zeigten dabei ein sehr gutes Druckverhalten. Allerdings führt die Testtinte basierend auf einer Farbmittelzubereitung enthaltend Kolophoniumharz (Vergleichsbeispiel E) zu einem sofortigen Ausfall der Druckdüsen.

Patentansprüche:

- 1) Verwendung einer Pigmentzusammensetzung, enthaltend zwischen 86,0 und 99,9 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 14,0 und 0,1 Gesamt-Mol-% an mindestens einem Monoazopigment der Formel (1)



- worin R¹ Cl, OCH₃, CH₃ oder NO₂ bedeutet,
als Farbmittel zum Pigmentieren von Ink-Jet-Tinten und Farbfiltern.
- 2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zwischen 86,5 und 99,5 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 13,5 und 0,5 Gesamt-Mol-% an mindestens einem Monoazopigment der Formel (1) enthält.
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zwischen 87,0 und 94,0 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 13,0 und 6,0 Gesamt-Mol-% an mindestens einem Monoazopigment der Formel (1) enthält.
- 4) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zwischen 88 und 92 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 74-Molekülen und zwischen 12 und 8 Gesamt-Mol-% an C.I. Pigment Yellow 65-Molekülen enthält.
- 5) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zu mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzusammensetzung, an

Mischkristallen aus C.I. Pigment Yellow 74 und einer Verbindung der Formel (1) besteht.

- 5 6) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zu mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzusammensetzung, an Mischkristallen aus C.I. Pigment Yellow 74 und einer Verbindung der Formel (1) besteht.
- 10 7) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzusammensetzung, an Mischkristallen aus C.I. Pigment Yellow 74 und einer Verbindung der Formel (1) besteht.
- 15 8) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung zu mehr als 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmentzusammensetzung, an Mischkristallen aus C.I. Pigment Yellow 74 und einer Verbindung der Formel (1) besteht.
- 20 9) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischkristalle zwischen 70 und 99,9 Mol-% Pigment Yellow 74 und zwischen 30 und 0,1 Mol-% einer Verbindung der Formel (1) enthalten.
- 25 10) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentzusammensetzung im Wesentlichen frei von alkalilöslichen Harzen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr..... Application No

PCT/EP2005/001375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/22 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) the whole document	1
A	US 4 251 441 A (FROELICH ET AL) 17 February 1981 (1981-02-17) cited in the application the whole document	1
A	US 6 261 354 B1 (VERMOORTELE FRANK ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) cited in the application the whole document	1
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4 June 2003 (2003-06-04) page 4, line 30 - line 32	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2005

Date of mailing of the international search report

23/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel

Application No

PCT/EP2005/001375

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LIU DONGZHI ET AL: "AN INVESTIGATION INTO THE SYNERGISM OF MONOAZOACETOACETANILIDE PIGMENTS" DYES AND PIGMENTS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, GB, vol. 18, no. 1, January 1992 (1992-01), pages 69-80, XP000259940 ISSN: 0143-7208 the whole document</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4457783	A	03-07-1984	CA 1184704 A1	02-04-1985
			DE 3269679 D1	10-04-1986
			DK 481382 A ,B,	01-05-1983
			EP 0079303 A2	18-05-1983
			JP 1728500 C	19-01-1993
			JP 4012306 B	04-03-1992
			JP 58084873 A	21-05-1983
US 4251441	A	17-02-1981	DE 2727531 B1	21-12-1978
			AR 226675 A1	13-08-1982
			AU 3718578 A	20-12-1979
			BE 868245 A1	19-12-1978
			BR 7803842 A	17-04-1979
			CA 1104757 A1	14-07-1981
			CH 636897 A5	30-06-1983
			DK 271178 A ,B,	19-12-1978
			ES 470722 A1	16-01-1979
			FR 2394584 A1	12-01-1979
			GB 2000172 A ,B	04-01-1979
			IN 150012 A1	26-06-1982
			IT 1099560 B	18-09-1985
			JP 1347521 C	13-11-1986
			JP 54007430 A	20-01-1979
			JP 61013502 B	14-04-1986
			MX 147994 A	22-02-1983
			NL 7806554 A ,B,	20-12-1978
US 6261354	B1	17-07-2001	BE 1011221 A3	01-06-1999
			AU 7327198 A	04-01-1999
			WO 9858026 A1	23-12-1998
			BR 9806749 A	14-03-2000
			CA 2275778 A1	23-12-1998
			DK 991725 T3	29-03-2005
			EP 0991725 A1	12-04-2000
			AT 283317 T	15-12-2004
EP 1316588	A	04-06-2003	DE 69827795 D1	30-12-2004
			JP 2003165920 A	10-06-2003
			JP 2003165919 A	10-06-2003
			CA 2413341 A1	03-06-2003
			CN 1429864 A	16-07-2003
			EP 1316588 A2	04-06-2003
			MX PA02011944 A	16-07-2004
			US 2003140819 A1	31-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter.....les Aktenzeichen
PCT/EP2005/001375

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/22 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3. Juli 1984 (1984-07-03) das ganze Dokument	1
A	US 4 251 441 A (FROELICH ET AL) 17. Februar 1981 (1981-02-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 6 261 354 B1 (VERMOORTELE FRANK ET AL) 17. Juli 2001 (2001-07-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4. Juni 2003 (2003-06-04) Seite 4, Zeile 30 - Zeile 32	1-10

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>LIU DONGZHI ET AL: "AN INVESTIGATION INTO THE SYNERGISM OF MONOAZOACETOACETANILIDE PIGMENTS"</p> <p>DYES AND PIGMENTS, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS. BARKING, GB, Bd. 18, Nr. 1, Januar 1992 (1992-01), Seiten 69-80, XP000259940</p> <p>ISSN: 0143-7208</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter is Aktenzeichen

PCT/EP2005/00137 5

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4457783	A	03-07-1984	CA 1184704 A1 02-04-1985 DE 3269679 D1 10-04-1986 DK 481382 A ,B, 01-05-1983 EP 0079303 A2 18-05-1983 JP 1728500 C 19-01-1993 JP 4012306 B 04-03-1992 JP 58084873 A 21-05-1983
US 4251441	A	17-02-1981	DE 2727531 B1 21-12-1978 AR 226675 A1 13-08-1982 AU 3718578 A 20-12-1979 BE 868245 A1 19-12-1978 BR 7803842 A 17-04-1979 CA 1104757 A1 14-07-1981 CH 636897 A5 30-06-1983 DK 271178 A ,B, 19-12-1978 ES 470722 A1 16-01-1979 FR 2394584 A1 12-01-1979 GB 2000172 A ,B 04-01-1979 IN 150012 A1 26-06-1982 IT 1099560 B 18-09-1985 JP 1347521 C 13-11-1986 JP 54007430 A 20-01-1979 JP 61013502 B 14-04-1986 MX 147994 A 22-02-1983 NL 7806554 A ,B, 20-12-1978
US 6261354	B1	17-07-2001	BE 1011221 A3 01-06-1999 AU 7327198 A 04-01-1999 WO 9858026 A1 23-12-1998 BR 9806749 A 14-03-2000 CA 2275778 A1 23-12-1998 DK 991725 T3 29-03-2005 EP 0991725 A1 12-04-2000 AT 283317 T 15-12-2004 DE 69827795 D1 30-12-2004
EP 1316588	A	04-06-2003	JP 2003165920 A 10-06-2003 JP 2003165919 A 10-06-2003 CA 2413341 A1 03-06-2003 CN 1429864 A 16-07-2003 EP 1316588 A2 04-06-2003 MX PA02011944 A 16-07-2004 US 2003140819 A1 31-07-2003